



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STUDIUM OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV  
OXIDU TITANIČITÉHO**

STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Anna Patrícia Rackovská

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

**BRNO 2019**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1346/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Anna Patrícia Rackovská**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

### Název bakalářské práce:

Studium optických vlastností tenkých vrstev oxidu titaničitého

### Zadání bakalářské práce:

1. Pojednejte o přípravě tenkých vrstev materiálů pro fotovoltaické aplikace (rotační nanášení, materiálůvý tisk) a o studiu jejich optických parametrů (profilometrie, elipsometrie, UV VIS spektroskopie). Seznamte se s měřením optických parametrů a s metodami stanovení jejich optických parametrů.
2. Připravte tenké vrstvy oxidu titaničitého a proměřte jejich elipsometrická spektra. Seznamte se s programovým vybavením pro jejich vyhodnocení, pokuste se vytvořit elipsometrický model měřené struktury.
3. Interpretujte naměřené výsledky, především se zaměřte na stanovení tloušťek měřených vrstev.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Anna Patrícia Rackovská  
student(ka)

-----  
prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalárska práca sa zameriava na oboznámenie sa s metódami charakterizácie optických vlastností tenkých vrstiev oxidu titaničitého pripravených materiálou tlačou na sodnovápentom skle. Ide hlavne o UV-VIS spektroskopiu a spektroskopickú elipsometriu, pomocou ktorej boli určené indexy lomu a extinkčné koeficienty vzoriek pre rozsah vlnových dĺžok 200–850 nm a hrúbky vrstiev. Podáva tiež prehľad ďalších možností prípravy tenkých vrstiev, ako aj vybraných metód ich ďalšej charakterizácie, konkrétne optickej mikroskopie, pomocou ktorej bol povrch skúmaných vzoriek určený za drsný a mechanickej profilometrie, ktorou boli určené hrúbky vrstiev na (80 – 250) nm.

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis is focused on the acquirement of thin film layers optical properties characterisation methods, done on inject printed titanium dioxide layers deposited on soda lime glass. Its main emphasis was on spectroscopic ellipsometry that was used to determine the refractive indices and the extinction coefficients of the samples in range of wavelengths from 200 nm to 850 nm and layer thickness. This thesis also shows another options of thin film layers preparation and several other methods to characterise properties of samples, specifically optical microscopy, used to set sample boundary as rough, mechanical profilometry which defined thickness of layers in range of 80 nm for the most thin sample to 250 nm for the most thick sample, and UV-VIS spectroscopy.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

tenké vrstvy, oxid titaničitý, materiálou tlač, optické vlastnosti, spektroskopická elipsometria, UV-VIS spektroskopia, profilometria, optická mikroskopia

## **KEYWORDS**

thin film layers, titanium dioxide, inject printing, optical properties, spectroscopic ellipsometry, UV-VIS spectroscopy, profilometry, optical microscopy

RACKOVSKÁ, Anna Patrícia. *Studium optických vlastností tenkých vrstev oxidu titaničitého*. Brno, 2019. 35 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc..

## PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

## POĎAKOVANIE

Týmto by som chcela poďakovať môjmu vedúcemu bakalárskej práce, prof. Ing. Oldřichovi Zmeškalovi, CSc., za jeho ústretové vedenie a smerovanie tejto práce, svojej rodine, hlavne mamke za doterajšiu podporu počas doterajšieho štúdia, a to po každej stránke, a kolegyni Denise Smolkovej za výbornú spoluprácu a príjemnú spoločnosť pri hodinách času strávených meraním v laboratóriu.

## OBSAH

1	ÚVOD .....	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	8
2.1	Svetlo.....	8
2.1.1	Polarizácia svetla.....	8
2.1.2	Lineárne polarizované svetlo .....	9
2.1.3	Kruhovo polarizované svetlo .....	9
2.1.4	Eliptická polarizácia .....	10
2.1.5	Nepolarizované svetlo .....	11
2.1.6	Jonesov vektor.....	11
2.2	Odraz a lom svetla .....	12
2.3	Čo sú to tenké vrstvy .....	14
2.4	Odraz a lom svetla na tenkej vrstve.....	14
2.5	Ďalšie vlastnosti tenkých vrstiev .....	15
2.6	Príprava tenkých vrstiev .....	16
2.6.1	Chemická depozícia z plynnej fázy.....	16
2.6.2	Fyzikálna depozícia z plynnej fázy - PVD.....	17
2.6.3	Nanášanie z roztokov .....	17
2.7	Oxid titaničitý .....	18
2.8	Metódy charakterizácie tenkých vrstiev .....	18
2.8.1	Optická mikroskopia .....	18
2.8.2	Profilometria.....	19
2.8.3	UV – VIS spektroskopia .....	19
2.8.4	Elipsometria .....	20
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....	21
3.1	Príprava vzorky.....	21
3.2	Charakterizácia vlastností vzoriek.....	21
3.2.1	Optická mikroskopia .....	21
3.2.2	Profilometria.....	21
3.2.3	UV-VIS spektroskopia .....	22
3.2.4	Spektroskopická elipsometria .....	23

4	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	28
5	ZÁVER.....	32
6	Použitá literatura a zdroje.....	33

# 1 ÚVOD

V dnešných časoch je kladený dôraz na čo najväčšiu funkčnosť a výkon zariadení pri zachovaní čo najmenšej možnej veľkosti či tenkosti. Ďalším trendom je získavanie energie v čoraz väčšej miere z obnoviteľných zdrojov. V časoch, keď naša planéta podlieha čoraz väčšiemu zamoreniu, je nevyhnutnosťou, aby ľudia hľadali riešenia, ktoré sú lacné, jednoduché na výrobu, no zároveň dostatočne efektívne a nezaťažujúce životné prostredie. Medzi takéto riešenia patria napríklad tzv. solárne články tretej generácie.

Čo je však spoločným menovateľom všetkých vyššie spomínaných moderných zariadení? Je ním využívanie tenkých vrstiev. Tie, na rozdiel od minulosti, kedy zastávali skôr ochrannú a estetickú funkciu, dnes na seba preberajú oveľa aktívnejšie úlohy, ako vodiče elektrických obvodov elektronických zariadení alebo aktívne vrstvy či anódy a katódy už vyššie spomínaných solárnych článkov tretej generácie.

Výhodou takýchto solárnych článkov je, že ich vlastnosti sú nastaviteľné skrze ich optické vlastnosti. Z tohto dôvodu je nutná optická charakterizácia vrstiev, ktorými sú tvorené. Cieľom tejto bakalárskej práce je oboznámenie sa so spektroskopickou elipsometriou a ďalšími metódami (UV-VIS spektroskopia, optická mikroskopia, profilometria) nielen optickej charakterizácie tenkých vrstiev využiteľných v zariadeniach konvertujúcich energiu slnečného žiarenia na elektrickú energiu.

Ako materiál bol pre tento účel vybraný oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ). Patrí medzi materiály nielen lacné a dostupné, ale aj rôznorodo funkčné. V solárnych článkoch sa vyskytuje najčastejšie ako fotoanóda. Jeho ďalšie využitie je uvedené v samostatnej kapitole teoretickej časti.

Vrstvy boli pripravené materiálou tlačou, avšak v teoretickej časti možno nájsť informácie ako o typoch nanášania vhodných pre fotovoltaičné aplikácie, tak aj o typoch nanášania pre ďalšie iné využitia tenkých vrstiev.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Svetlo

Keďže sú v práci preberané optické vlastnosti, ktoré priamo súvisia so svetlom, je na mieste najprv pripomenúť, čo to vlastne svetlo je a ozrejmiť niektoré jeho vlastnosti, ktoré sú dôležité pri optickej charakterizácii.

Svetlo je elektromagnetické vlnenie, ktoré má dve vektorové zložky – vektor elektrickej intenzity  $\mathbf{E}$  a vektor magnetickej indukcie  $\mathbf{B}$ . Tieto zložky sú na seba navzájom kolmé a zároveň sú kolmé na vlnový vektor  $\mathbf{K}$ , teda smer šírenia vlny, popísané vzťahom

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{K} \times \mathbf{E}}{\omega}, \quad (1)$$

kde  $\omega$  je uhlová frekvencia vlny, definovaná pomocou periódy  $T$ , resp. frekvencie  $\nu$  (obrátenej hodnoty periódy) ako

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu. \quad (2)$$

V rozmedzí od približne 390 nm do 760 nm je toto vlnenie možno zachytiť ľudským okom, ide o oblasť viditeľného svetla. V oblasti vyšších vlnových dĺžok, než je oblasť viditeľného svetla, sa nachádza oblasť infračerveného žiarenia, v oblasti nižších vlnových dĺžok ultrafialového žiarenia. [1]

#### 2.1.1 Polarizácia svetla

Svetlo má viacero vlastností, ktorými sa dá charakterizovať. Jednou z nich je polarizácia svetla.

Pre šírenie svetla v izotropných látkach v smere osi  $z$  je elektrický vektor vyjadrený rovnicou

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(Kz - \omega t)}, \quad (3)$$

pričom  $\mathbf{E}_0$  je amplitúda,  $i$  je imaginárna jednotka,  $t$  je čas,  $z$  je poloha v smere osi  $z$  a  $K$  je vlnové číslo definované ako

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (4)$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka.

Amplitúdu elektrického vektoru možno v dvojrozmernom súradnicovom systéme rozložiť na  $x$ - a  $y$ - zložku, pričom tento vektor je ich lineárnou kombináciou. Ak sa svetlo šíri v smere osi  $z$ , tak ho je možné popísať čiastočnými rovnicami



$$\mathbf{E}_0(z, t) = E_{0x} \mathbf{i} + E_{0y} \mathbf{j}, \quad (5)$$

$$E_{0x}(z, t) = A_x \cos(\omega t - Kz + \theta_x), \quad (6)$$

$$E_{0y}(z, t) = A_y \cos(\omega t - Kz + \theta_y), \quad (7)$$

v ktorých  $A_x, A_y$  značí amplitúdy a  $\theta_x$  a  $\theta_y$  počiatočné fázy zložiek svetelnej vlny.

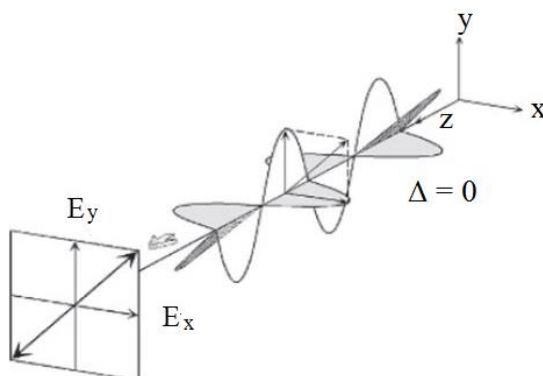
Podľa pomeru amplitúdy a fázového rozdielu týchto zložiek potom svetlo možno rozlíšiť na lineárne, elipticky, kruhovo polarizované a nepolarizované. [1]

### 2.1.2 Lineárne polarizované svetlo

Tento typ polarizácie znázorňuje obrázok 1. Zložky  $x$ - a  $y$ - majú rovnaký fázový rozdiel. Smer výsledného vektora bude v rovine kolmej na smer šírenia vlny nemenný a popísať ho možno rovnicou

$$E_{0y} = \pm \frac{A_x}{A_y} E_{0x}, \quad (8)$$

kde fázový rozdiel  $\Delta = \theta_x - \theta_y = \pm N\pi$ , kde  $N = 0, 1, 2, 3 \dots$  [2]



Obr. 1: Lineárne polarizované svetlo. Prevzaté a upravené z [1].

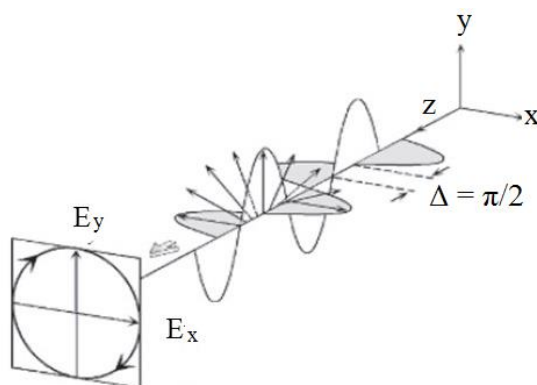
### 2.1.3 Kruhovo polarizované svetlo

V tomto prípade majú zložky rovnakú amplitúdu a ich fázový rozdiel je rovný presne  $\pi/2$  radiánov, ako možno vidieť na obrázku 2.

Smer výsledného elektrického vektora popisuje rovnica kružnice

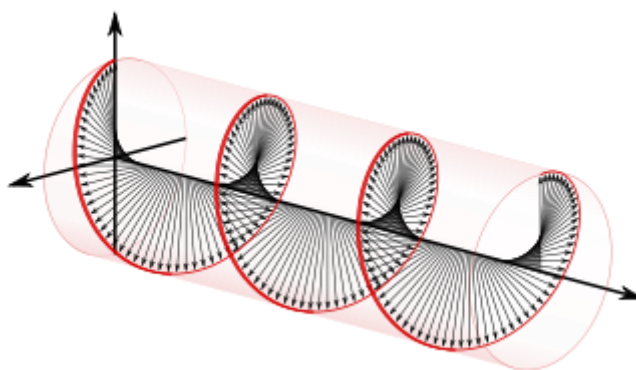
$$E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = A^2 \quad (9)$$

a fázový rozdiel  $\Delta = \theta_x - \theta_y = \frac{\pi}{2} + N\pi$ , kde  $N = 0, 1, 2, 3 \dots$

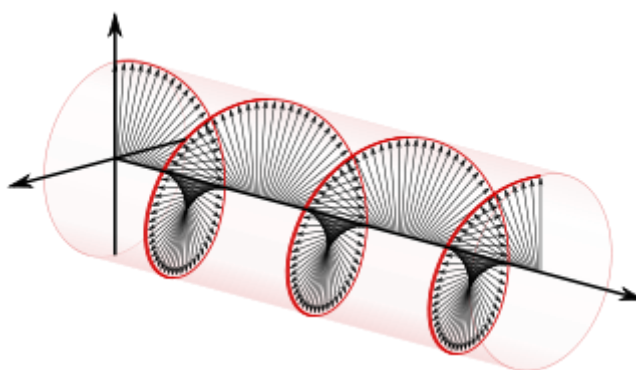


Obr. 2: Kruhovo polarizované svetlo. Prevzaté a upravené z [1].

Zložka  $x$ - môže o  $\pi/2$  radiánov predbiehať zložku  $y$ -, ide o pravotočivú polarizáciu (obrázok 3), alebo môže nastať situácia opačná, vtedy ide o ľavotočivú polarizáciu (obrázok 4). [2]



Obr. 3: Pravotočivá polarizácia. Prevzaté z [3].



Obr. 4: Ľavotočivá polarizácia. Prevzaté z [3].

#### 2.1.4 Eliptická polarizácia

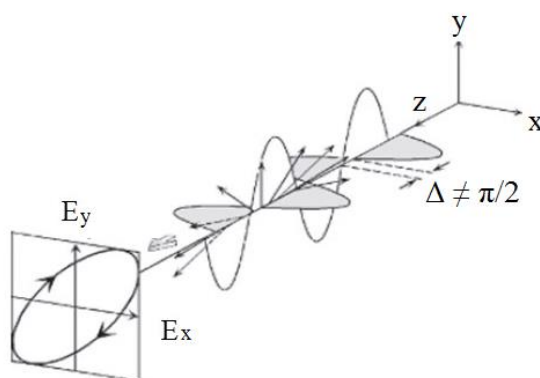
K eliptickej polarizácii svetla dochádza, ak zložky  $x$ - a  $y$ - nemajú rovnakú amplitúdu alebo nemajú fázový rozdiel  $\pi/2$ , prípadne 0. Smer výsledného vektora opisuje elipsu danú rovnicou

$$\frac{E_{0y}^2}{A_y^2} + \frac{E_{0x}^2}{A_x^2} - 2 \frac{E_{0x} E_{0y}}{A_x A_y} \cos \Delta + \cos^2 \Delta = 1, \quad (10)$$

čo znázorňuje obrázok 5.

Rovnako ako v predchádzajúcom prípade, aj elipticky polarizované svetlo môže byť pravotočivé alebo ľavotočivé.

Eliptická polarizácia je najvšeobecnejším prípadom polarizácie. Po dosadení príslušných hodnôt do rovnice smeru jej vektoru dokážeme získať rovnice smeru vektoru lineárne i kruhovo polarizovaného svetla. [2]

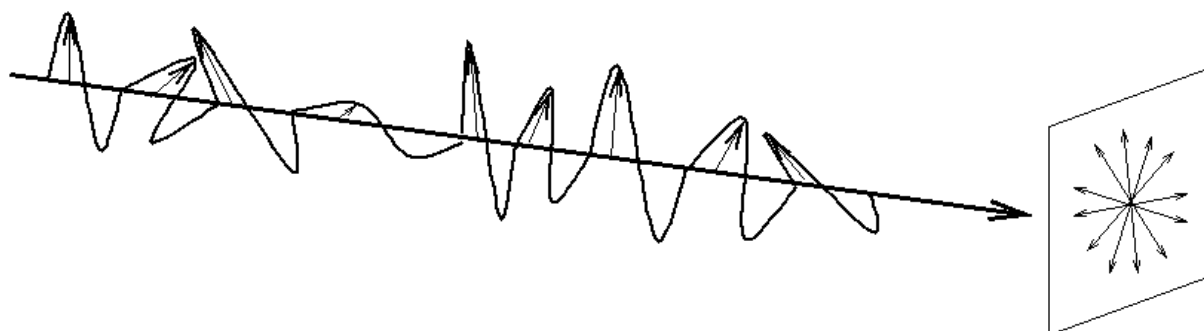


Obr. 5: Elipticky polarizované svetlo. Prevzaté a upravené z [1].

### 2.1.5 Nepolarizované svetlo

Vektor nepolarizovaného svetla kmitá v čase všetkými smermi v rovine kolmej na smer propagácie svetla (obrázok 6).

Nepolarizované svetlo sa na polarizované prevádza polarizátorom. [2]



Obr. 6: Nepolarizované svetlo. Prevzaté z [4].

### 2.1.6 Jonesov vektor

Na popis polarizovaného svetla bol zavedený vektor, zvaný Jonesov vektor. Spojením rovníc (3) a (5) vznikne

$$\mathbf{E}(z,t) = (E_{0x}\mathbf{i} + E_{0y}\mathbf{j})e^{i(Kz - \omega t)}, \quad (11)$$

čo možno všeobecne prepísať ako

$$\mathbf{E}(z,t) = A\mathbf{i} + Be^{i\delta}\mathbf{j}. \quad (12)$$

Koeficienty Jonesovho vektoru sú jednotlivými členmi tejto rovnice

$$\mathbf{E}(z,t) = \begin{bmatrix} A \\ Be^{i\delta} \end{bmatrix} \quad (13)$$

Pre rôzne polarizačné stavy svetla budú teda platiť tieto Jonesove vektory:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (14)$$

pre lineárne polarizované svetlo polarizované rovnobežne s osou  $x$ ,

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (15)$$

pre lineárne polarizované svetlo polarizované rovnobežne s osou  $y$ ,

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{bmatrix} \quad (16)$$

pre lineárne polarizované svetlo polarizované v uhle  $\alpha$  od osi  $x$ ,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} \quad (17)$$

pre pravotočivo kruhovo polarizované svetlo a

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \quad (18)$$

pre ľavotočivo kruhovo polarizované svetlo.

Nevýhodou Jonesovho vektoru je, že platí len pre polarizované svetlo, pre nepolarizované svetlo ho nemožno použiť. Pre popis čiastočne polarizovaného svetla sa využívajú Stokesove matice. [5]

## 2.2 Odraz a lom svetla

Ak svetelný lúč narazí na rozhranie opticky rôznych prostredí, dochádza k jeho čiastočnému odrazu a čiastočnému prechodu týmto rozhraním.

Uhol odrazu je rovný uhlu dopadu, teda

$$\theta_r = \theta_i \quad (19)$$

kde  $\theta_r$  je uhol odrazu (angl. reflection) a  $\theta_i$  je uhol dopadu (angl. incidence).

V prípade prechodu svetla nastáva lom svetla, ktorý popisuje index lomu

$$n = \frac{c}{v}, \quad (20)$$

kde  $c$  je rýchlosť svetla vo vákuu a  $v$  je rýchlosť svetla v danom prostredí. Tento vzťah však platí len pre transparentné prostredia. Existujú však prostredia, ktoré silne absorbujú svetlo. Z tohoto dôvodu vyplynula nutnosť zaviesť komplexný index lomu, ktorý zahŕňa aj extinkčný koeficient  $k$ ,

$$N = n - ik. \quad (21)$$

S komplexným indexom lomu je priamo prepojená aj komplexná permitivita

$$N = \sqrt{\varepsilon}, \quad (22)$$

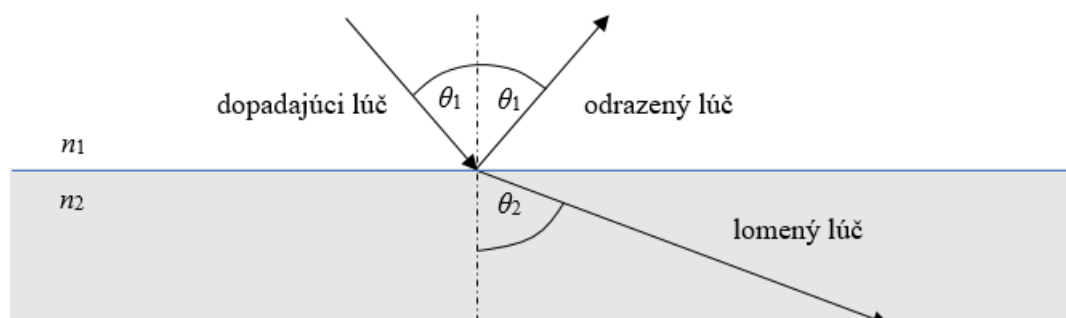
pričom pre samotnú komplexnú permitivitu platí

$$\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i. \quad (23)$$

Lom svetla na jednoduchom rozhraní, zobrazený na obrázku 7, sa riadi Snellovym zákonom

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (24)$$

kde  $\theta_1$  je uhol dopadu svetla,  $\theta_2$  je uhol, pod ktorým sa svetlo od rozhrania odráža a  $n_1, n_2$  sú indexy lomu príslušných prostredí.



Obr. 7: Jednoduché rozhranie.

S odrazom a lomom svetla na rozhraní súvisia aj tzv. Fresnelove koeficienty, ktoré udávajú intenzitu odrazeného a prechádzajúceho svetla, pričom záleží na tom, či ide o s- alebo p-polarizáciu. Pri s- polarizácii je elektrický vektor kolmý na rovinu dopadu a transmisný koeficient  $t_s$  a odrazový koeficient  $r_s$  sú

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad (25)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}. \quad (26)$$

Pri p- polarizácii elektrický vektor leží v rovine dopadu a transmisný koeficient  $t_p$  a odrazový koeficient  $r_p$  sú

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad (27)$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}. \quad (28)$$

Pomer odrazových koeficientov pre s- a p- polarizované svetlo sa nazýva komplexná odrazivosť  $\rho$ ,

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (29)$$

a súvisí s tzv. elipsometrickými parametrami  $\psi$  a  $\Delta$ . [6]

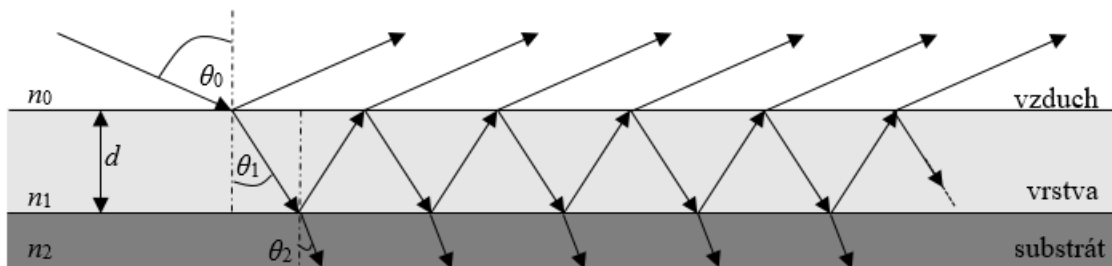
### 2.3 Čo sú to tenké vrstvy

Za tenkú vrstvu môžeme považovať materiál, ktorého hrúbka sa pohybuje v rozmedzí desiatok nanometrov až niekoľko mikrometrov. Tento materiál je nanosený na základnom materiáli – substráte. Keďže hrúbka substrátu býva väčšia než hrúbka tenkej vrstvy, nemožno jeho vplyv zanedbať a spoločne s tenkou vrstvou sú skúmané ako jeden systém. [7]

Prvé uplatnenie našli tenké vrstvy u rezných nástrojov, kedy substrátom boli spečené karbidy pokryté niekoľkomilimetrovou vrstvičkou oxidu, nitridu alebo karbidu kovu. [8] Vývoj tohto odvetvia však napredoval a dnes okrem strojárstva našli tenké vrstvy rôznych materiálov využitie v mnohých predmetoch každodenného použitia. Ako príklady možno uviesť využitie pri povrchovej úprave skla alebo fólií (napr. odstraňovanie elektrostatických nábojov z nevodivých povrchov), v optike (antireflexné a proti oderu chrániace vrstvy na šošovkách), v transparentných elektródach používaných v plochých zobrazovacích prvkoch (digitálne hodinky, monitory, kalkulačky) a v solárnych článkoch. [7]

### 2.4 Odraz a lom svetla na tenkej vrstve

U tenkých vrstiev však treba brať do úvahy, že vrstva a substrát sú chápané ako jeden systém a dochádza k interferencii vln odrazených od vrstvy a substrátu. V takomto prípade sa vychádza z vrstevnatého systému, ako možno vidieť na obrázku 8.



Obr. 8: Vrstevnatý systém.

Fázová zmena je reprezentovaná koeficientom  $\beta$ ,

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_1 \cos \theta_1, \quad (30)$$

kde  $d$  je hrúbka vrstvy,  $N_1$  komplexný index lomu vrstvy a  $\theta_1$  uhol lomu vo vrstve.

Koeficienty odrazivosti a transmisie (resp. ich amplitúdy) sú potom vyjadrené pre s- a p-polarizované svetlo takto [1]:

$$r_{012, s} = \frac{r_{01, s} + r_{12, s} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01, s} r_{12, s} \exp(-i2\beta)}, \quad (31)$$

$$r_{012, p} = \frac{r_{01, p} + r_{12, p} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01, p} r_{12, p} \exp(-i2\beta)}, \quad (32)$$

$$t_{012, s} = \frac{t_{01, s} t_{12, s} \exp(-i\beta)}{1 + r_{01, s} r_{12, s} \exp(-i2\beta)}, \quad (33)$$

$$t_{012, p} = \frac{t_{01, p} t_{12, p} \exp(-i\beta)}{1 + r_{01, p} r_{12, p} \exp(-i2\beta)}. \quad (34)$$

## 2.5 Ďalšie vlastnosti tenkých vrstiev

Na vyššie spomínané optické vlastnosti (napr. index lomu, priepustnosť, odrazivosť, polarizácia svetla) majú vplyv aj iné, napríklad geometrické vlastnosti vrstiev. Tie možno charakterizovať optickými metódami, prípadne ich povrch zaznamenať zariadením obsahujúcim CCD prvok.

*Homogenita povrchu* je daná štruktúrou (kryštalická, mikrokryštalická alebo amorfná), drsnosťou, nečistotami povrchu, a tiež určuje optickú informáciu (jas, farba, odtieň, sýtosť, rozptyl). K jej charakterizácii možno použiť napríklad mikroskopiu (optickú, interferenčnú) alebo profilometriu (optickú, mechanickú).

*Hrúbka vrstvy* je parametrom, ktorý rozlišuje tenké vrstvy od objemových vrstiev. Práve vďaka malej hrúbke vrstiev môže dochádzať k interferencii a polarizácii svetla. Táto vlastnosť je daná vlastnosťami roztoku, z ktorého je vrstva pripravovaná, a typom depozície. K preštudovaniu je možné použiť napríklad mechanickú profilometriu, spektroskopickú elipsometriu, interferenčnú mikroskopiu a iné.

*Adhézia*, teda priľnavosť vrstvy, súvisí s interakciami substrátu a materiálu nanášanej vrstvy. Má vplyv na výslednú kvalitu a stabilitu. Testuje sa tzv. scratch testom.

*Vnútorne napätie* je vo vrstve prítomné, ak bola nanášaná za vyššej teploty, než bola teplota substrátu. Dôvodom vzniku je rozdielny koeficient tepelnej rozťažnosti substrátu a vrstvy.

*Tvrdosť* je významnou vlastnosťou najmä priemyslových aplikáciách, ako sú povrchové úpravy rezných nástrojov v strojárstve. [9]

## **2.6 Príprava tenkých vrstiev**

Existuje viacero spôsobov nanášania tenkých vrstiev. Vo všeobecnosti ich môžeme zaradiť do troch kategórií – chemická depozícia z plynnej fázy (Chemical Vapor Deposition, CVD), fyzikálna depozícia z plynnej fázy (Physical Vapor Deposition, PVD) a nanášanie z roztokov. V každej z týchto kategórií sa rozvinulo veľké množstvo rôzne modifikovaných metód, ďalej sú uvedené niektoré z nich.

### **2.6.1 Chemická depozícia z plynnej fázy**

Substrát, na ktorý má byť tenká vrstva nanášaná, je umiestnený do vyhrievanej reakčnej komory. Do nej sú vháňané chemické zlúčeniny v plynnej fáze, ktorých reakciou priamo na substráte alebo blízko neho vzniká vrstva požadovaného materiálu. Ide teda zväčša o heterogénnu reakciu. Vedľajšie produkty sú z komory odstraňované prúdom plynu alebo vákuom. Uplatňujú sa rôzne typy chemických reakcií, ako napríklad termická pyrolýza, oxidácia, redukcia, hydrolýza, tvorba nitridov a karbidov a podobne. Vlastnosti vrstvy možno riadiť teplotou, tlakom, koncentráciou vstupných zložiek, prietokom plynu a podobne. Touto technikou možno pripraviť rôzne vrstvy kovov, polovodičov, anorganických i organických materiálov s kryštalickou či amorfnou štruktúrou. Limitované sú však teplotou depozície (obvykle 950–1050 °C), ktorá musí byť nižšia než teplota degradácie materiálu vrstvy. V súvislosti s pracovnou teplotou je pochopiteľné, že ide o energeticky veľmi náročný proces. Taktiež vstupné chemické látky na prípravu vrstiev nie sú vždy ekologicky úplne vyhovujúce. [11]

Depozícia vrstvy sa môže diať za atmosférického tlaku (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition – APCVD*) alebo za zníženého tlaku (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition – LPCVD*), obvykle 0,1 až 10 torrov (približne 133 až 1333 Pa). Pri tejto metóde nie je potrebný žiaden nosný plyn a vzniknutá vrstva býva jednotnejšia než pri APCVD. Používa sa na nanášanie polovodičových vrstiev.



Ďalšími možnosťami sú využitie laserového lúča k zahriatiu substrátu alebo aktivovaniu plynných reaktantov (*Laser-Induced Chemical Vapor Deposition – LCVD*), využitie UV žiarenia na aktiváciu plynných reaktantov (*Photo-Enhanced Chemical Vapor Deposition – PHCVD*) alebo využitie plazmy (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD*). [12]

### 2.6.2 Fyzikálna depozícia z plynnej fázy - PVD

Princíp fyzikálnej depozície spočíva v prevedení pevného alebo kvapalného materiálu na paru, ktorá kondenzuje na substráte. Reakčná komora býva evakuovaná, prípadne pod nízkym tlakom.

Pri *vákuovej depozícii (Vacuum Deposition)* je materiál zahrievaný termicky alebo vysoko energetickým elektrónovým lúčom. Tlak v komore sa pohybuje od 10<sup>-5</sup> Torr do 10<sup>-9</sup> Torr. Pary sa kondenzujú priamo na substráte uloženom nad zdrojom vyparovaného materiálu, nedochádza k zrážkam s ojediniele sa vyskytujúcimi molekulami plynu. [13]

*Naprašovanie (Sputter Deposition)* je depozičnou technikou, pri ktorej je povrch naprašujúceho materiálu (nazývaného tiež terč, „target“) bombardovaný energetickými iónmi, ktoré z neho vytrhávajú častice, kondenzujúce na substráte. Terč je umiestnený na jednej elektróde, zväčša býva katódou, substrát na druhej. Energetické ióny sú generované plazmou a urýchľované elektrickým poľom. Ak je plazma inertným plynom, vrstva má rovnaké zloženie ako terč. V prípade *reaktívneho naprašovania (Reactive Sputtering)* je do prostredia plazmy okrem inertného plynu zavádzaný reakčný plyn, ktorý reaguje s materiálom terča vo výsledný produkt, ktorý je deponovaný ako tenká vrstva. [13–14]

S využitím magnetického poľa pracuje *magnetronové naprašovanie (Magnetron Sputtering)*, ktoré upravuje dráhu častíc tak, aby mali vyšší ionizačný účinok, čo v konečnom dôsledku zlepšuje kvalitu výslednej vrstvy. [15]

### 2.6.3 Nanášanie z roztokov

Najjednoduchšou variantou je *liatie (Casting)* roztoku požadovaného materiálu na substrát. Nutné však je, aby sa daný materiál v použitom rozpúšťadle veľmi dobre rozpúšťal. Výsledné vrstvy dosahujú dobrú kvalitu, avšak hrúbka vrstvy sa reguluje len veľmi ťažko.

Dôležitou a hojne využívanou technikou je *rotačné liatie (Spincoating)*. Materiál vrstvy je v kvapalnej fáze nanesený na substrát (pred zahájením alebo počas rotovania substrátu) a vplyvom odstredivých síl pokryje celý povrch tenkou homogénnou vrstvou. Výsledná hrúbka, morfológia a povrch vrstvy sú dané uhlovou rýchlosťou, viskozitou, prchavosťou, rozptylnosťou, molekulovou hmotnosťou a koncentráciou roztoku. Táto metóda umožňuje nanášanie vrstiev na veľké plochy, avšak nepatrí k veľmi hospodárnym, keďže väčšia časť aplikovaného roztoku neostane na substráte, a navyše ju nie je možné použiť na iné než rovné povrchy. [16]

Ďalšou jednoduchou a zároveň kvalitné vrstvy tvoriacou technikou je *vyťahovanie z roztoku* (*Dip Coating*). Substrát je ponorený do roztoku nanášaného materiálu a následným vytiahnutím vznikne súvislá vrstva, ktorá je po vysušení ešte častokrát vytvrdzovaná alebo spekaná. [17]

Pre nanášanie relatívne viskózných a málo prchavých látok sa používa *sieťotlač* (*Screen Printing*). Na sieť upevnenú v ráme je nanosený roztok látky, z ktorej má vzniknúť vrstva. Táto sieť je potom pritlačená na substrát. *Materiálová tlač* (*Inkjet Printing*) bola inšpirovaná klasickou kancelárskou tlačiarňou. Náplňou je materiál nanášanej vrstvy. Tlačová hlava je keramická a odolná voči organickým rozpúšťadlám. Kvapka sa nanáša pri mechanickom stlačení trysky, alebo zvýšením teploty (a teda aj nárastom tlaku) náplne tlačiarne. Elektrostaticky nabitá je kvapka nasmerovaná na substrát elektrickým poľom. Požadovaná je nízka viskozita náplne. [16]

## 2.7 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) je najbežnejšou titaničitou zlúčeninou. V prírode sa vyskytuje v troch modifikáciách – najstabilnejší rutil s tetragonálnou štruktúrou, ortorombický brookit a tetragonálny anatas. Rutil a anatas sa používajú ako pigment, známy pod názvom titánová beloba. [18]

Zaujímavé je však použitie tohoto oxidu v elektronike, keďže sa chová ako fotosenzitívny polovodič, čiže po ožiarení svetlom väčšej vlnovej dĺžky, než prislúcha zakázanému pásu, dokáže generovať pár elektrón – diera. Šírka zakázaného pásu sa pre jednotlivé modifikácie líši. Pre anatas môže dosahovať až 3,2 eV, avšak táto fáza je metastabilná. Termodynamicky stabilnejší je rutil, ktorého šírka zakázaného pásu dosahuje približne 3,0 eV. [19] Fotoaktivita môže byť zlepšená dotovaním  $\text{TiO}_2$  rôznymi nekovovými (napr. N, Br) alebo kovovými (Co, Ni, Zn) prvkami. [20]

Využitie siaha od oblasti fotokatalýzy, cez rôzne ochranné či antibakteriálne povrchy, aplikácie v plynových senzoch, až k fotoanódam solárnych článkov a tranzistorom riadeným elektrickým poľom. [19–21]

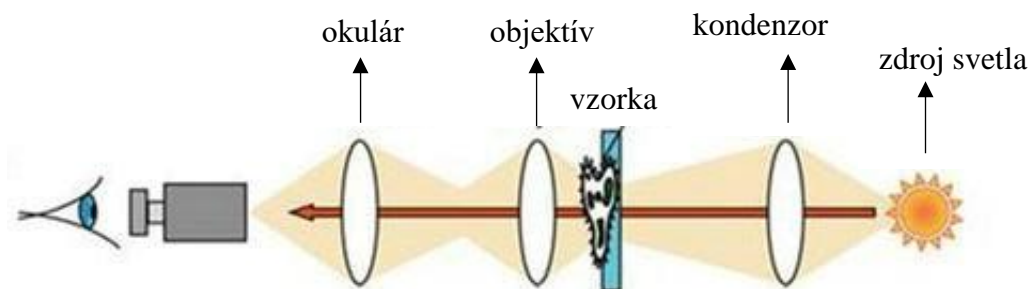
## 2.8 Metódy charakterizácie tenkých vrstiev

V súčasnosti je dostupných mnoho metód, ktorými možno určiť vlastnosti tenkých vrstiev, či už optické, alebo geometrické. V nasledujúcich riadkoch budú predstavené štyri z nich, ktoré boli použité v experimentálnej časti.

### 2.8.1 Optická mikroskopia

Optická alebo tiež svetelná mikroskopia je metóda, ktorá k pozorovaniu vzorky používa zväzok svetla. Ten prechádza kondenzorom, ktorý koncentruje svetlo prechádzajúce vzorkou a optickou časťou mikroskopu. Vzorka musí byť čiastočne priehľadná. V optickej časti,

tvorenej systémami šošoviek, je obraz pozorovaného objektu zväčšený. Prvý systém šošoviek spolu funguje ako spojná šošovka a nazýva sa objektív. Produkuje skutočný, prevrátený a zväčšený obraz. Za ním (v smere šírenia svetla) sa nachádza ďalší systém šošoviek, ktorý je nazývaný okulár, ktorý finálne tvorí zdanlivý, zväčšený a prevrátený obraz pozorovanej vzorky. [22] Zjednodušenú schému možno vidieť na obrázku 9.



Obr. 9: Zjednodušená schéma optického mikroskopu. Prevzaté a upravené z [23].

### 2.8.2 Profilometria

Touto metódou možno získať informácie o povrchu vzorky, ako napríklad drsnosť, či hrúbku vrstvy. Existujú dva typy profilometrov, a to mechanické a optické.

Mechanický profilometer pracuje so silovou odozvou vzorky na hrot meracieho zariadenia. Napriek výbornému rozlíšeniu vyžaduje kontakt so vzorkou, čo môže v niektorých prípadoch viesť k jej poškodeniu.

Optické profilometre využívajú vlnový charakter svetla skrze rôzne optické metódy, ako napríklad interferometria. [24]

### 2.8.3 UV – VIS spektroskopia

Optická metóda, ktorej princípom je absorpcia energie elektromagnetického žiarenia v rozsahu vlnových dĺžok oblasti viditeľného svetla (800–400 nm) a UV oblasti (400–200 nm) skúmanými molekulami. Po ožiarení dochádza k excitácii molekúl a prechodom elektrónov medzi jednotlivými energetickými hladinami. Absorpciu kvantitatívne vyjadruje veličina absorbančia  $A$ , ktorá sa riadi Bouguer-Lambert-Beerovým zákonom

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (35)$$

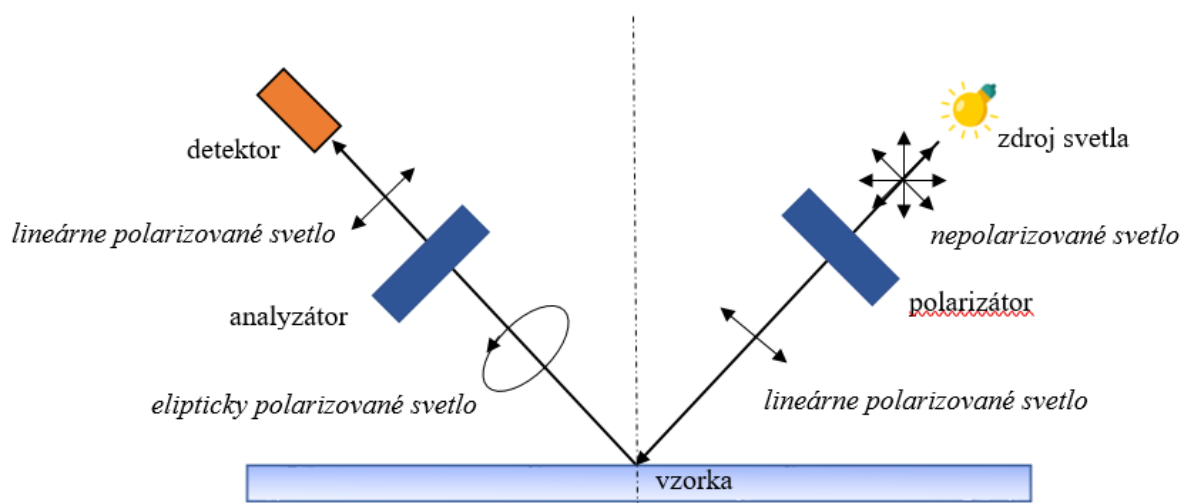
čiže je priamo úmerná koncentrácii látky  $c$ , optickej dráhe  $l$  a molárnemu absorpčnému (extinkčnému) koeficientu  $\varepsilon_{\lambda}$ . Absorbančia je záporným dekadickým logaritmom transmitancie, teda priepustnosti

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}, \quad (36)$$

ktorú tiež možno získať ako pomer intenzity výstupného ( $I$ ) a dopadajúceho žiarivého toku ( $I_0$ ). [25]

## 2.8.4 Elipsometria

Ide o nedeštruktívnu optickú metódu, ktorá pracuje so zmenou polarizačného stavu svetla po odraze svetla od vzorky. Na obrázku 10 možno vidieť zjednodušenú schému elipsometra. Nepolarizované svetlo zo svetelného zdroja polarizátorom, ktorý ho mení na lineárne polarizované. Po odraze od vzorky a prechode modulátorom je už elipticky polarizované. Prechodom analyzátorom sa polarizácia znovu mení na lineárnu a detektor sníma intenzitu meranej veličiny – modulovanej intenzity svetla. Pri meraní analyzátor rotuje a nameraná intenzita je funkciou polohy jeho natočenia.



Obr. 10: Zjednodušená schéma elipsometra.

Nameraná modulovaná intenzita svetla  $I$ , daná

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t), \quad (37)$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka elektromagnetického žiarenia,  $t$  je čas,  $\delta$  je fázová amplituda a  $I_0$  je optická intenzita dopadajúcej svetelnej vlny, je spracovaná softvérom na určenie pridružených elipsometrických parametrov  $I_s$  a  $I_c$ . Na základe vzťahov

$$I_s = \sin(2\psi) \sin(\Delta), \quad (38)$$

$$I_c = \sin(2\psi) \cos(\Delta) \quad (39)$$

môžu byť stanovené základné elipsometrické parametre – pomer amplitúd p- a s- zložky svetla po odraze  $\psi$  a zmena fázového posunu zložiek po odraze  $\Delta$ , ktoré sú vo vzájomnom vzťahu podľa rovnice (29), nazývanej tiež základná rovnica elipsometrie. [6].

### 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

#### 3.1 Príprava vzorky

Vzorky boli pripravené podľa [26] metódou materiálovej tlače (*Inject Printing*) solu  $\text{TiO}_2$  na sodnovápenaté sklo o rozmeroch  $25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ . Tlač prebiehala na tlačiarni Fujifilm Dimatix 2 831 za podmienok určených tvarom napäťového impulzu Dimatix Model fluid 2, budiacim napätím 20 V, teplotou trysiek  $30^\circ\text{C}$  a substrátu  $40^\circ\text{C}$ , vzdialenosti medzi jednotlivými tryskami boli  $20 \mu\text{m}$ . Rozmery vytlačenej vrstvy boli  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  a jednotlivé vzorky sa od seba líšili hrúbkou vrstvy. Vzorky boli ďalej sušené po dobu 30 minút pri  $110^\circ\text{C}$  a 4 hodiny kalcinované pri  $450^\circ\text{C}$ .

#### 3.2 Charakterizácia vlastností vzoriek

##### 3.2.1 Optická mikroskopia

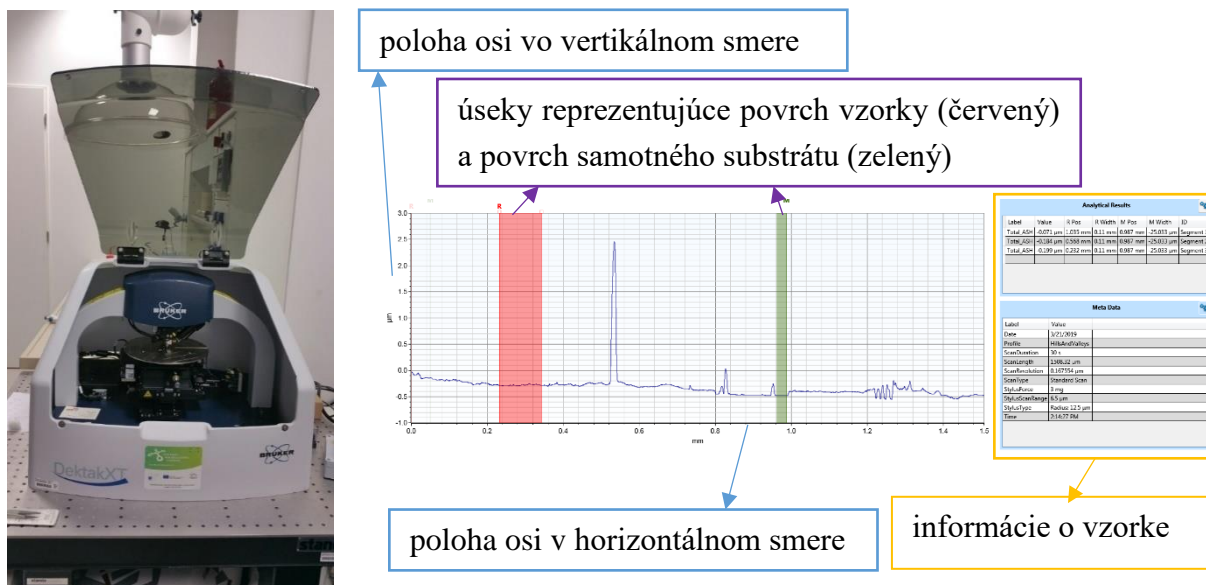
Povrch vzorky bol pozorovaný optickým mikroskopom Nikon E200 Eclipse, ktorého vzhľad je možné vidieť na obrázku 11, pri desaťnásobnom zväčšení a expozičnom čase  $1/500 \text{ s}$ . Snímky povrchu boli vyhotovené vďaka zabudovanému fotoaparátu prepojenému s PC a ovládanému softvérom Camera Control Pro 2.



Obr. 11: Použitý optický mikroskop so zabudovaným fotoaparátom.

##### 3.2.2 Profilometria

Na mechanické meranie hrúbky vrstvy bol použitý profilometer Detak XT vyrobený firmou Bruker. Celkové nastavenie merania je uvedené v tabuľke 1. Po prechode ihly časťou vzorky, na ktorej bola nanosená vrstva, i časťou, na ktorej sa nachádzal len samotný substrát, bol programom vykreslený graf závislosti polohy ihly vo vertikálnom smere voči referenčnej hodnote na pozícii ihly v horizontálnom smere, ktorý možno vidieť na obrázku 12, z ktorého možno jednoducho odčítať hrúbku vrstvy. Celé meranie taktiež možno sledovať kamerou.



Obr. 12: Použitý profilometer (vľavo) a prostredie softvéru pri zisťovaní hrúbky vrstvy.

Tabuľka 1: Nastavenie mechanického profilometra

parameter	nastavenie
typ skenu (Scan Type)	Standard Scan
rozsah (Range)	6,5 µm
profil (Profile)	Hills & Valleys
typ hrotu (Stylus Type)	Radius: 12,5 µm
prítlak hrotu (Stylus Force)	3 mg
doba merania (Duration)	60 s
rozlíšenie (Resolution)	0,068 µm/pt

### 3.2.3 UV-VIS spektroskopia

Meranie absorpčných spektier vzoriek prebehlo na spektrofotometri Varian Cary Probe 50 firmy Agilent Technologies, ktorý zobrazuje obrázok 13. V tomto zariadení je použitá ako zdroj žiarenia xenónová lampa, merať je možné v rozmedzí vlnových dĺžok 190–800 nm. Monochromátor je typu Czerny-Turner. Jedná sa o jednolúčový spektrofotometer s usporiadaním zdroj svetla, monochromátor, vzorka, detektor. Detektorom sú 2 kremíkové diódy. Výstupom merania je závislosť absorpcie vzorky na vlnovej dĺžke, teda absorpčné spektrum.

Vzorky boli merané v rozmedzí vlnových dĺžok 280 nm až 780 nm, z dôvodu naniesenia na sodnovápenatom skle, ktoré absorbuje v UV oblasti. Celkové nastavenie pre prevedené merania je zobrazené v tabuľke 2.



Obr. 13: Použitý UV-VIS spektrofotometer.

Tabuľka 2: Nastavenie UV-VIS spektrofotometra

parameter	nastavenie
prvá vlnová dĺžka (X Mode Start)	780 nm
posledná vlnová dĺžka (X Mode Stop)	280 nm
typ meranej veličiny (Y Mode)	Abs
citlivosť merania (Scan Control)	medium

### 3.2.4 Spektroskopická elipsometria

Elipsometrické meranie bolo prevedené na prístroji UVISEL 2 spoločnosti HORIBA Jobin Yvon, ktorý možno vidieť na obrázku 14, s usporiadaním zdroj svetla, polarizátor, vzorka, modulátor, analyzátor, monochromátor, detektor. Zdrojom svetla je xenonová lampa s výkonom 150 W emitujúca svetlo v rozsahu vlnových dĺžok 190 nm až 2,1  $\mu\text{m}$ . V polarizátore sa emitované svetlo upravuje na lineárne polarizované. Po dopade svetla na vzorku sa paprsok buď odrazí na rozhraní vzduch – vrstva alebo vrstva – susbtrát. Po spojení odrazených vĺn dôjde k fázovému posunu voči dopadajúcemu lúču. Po prechode modulátorom je spomalená jedna zložka svetla a dochádza k eliptickej polarizácii. Monochromátor vyberá jednotlivé vlnové dĺžky, ktoré majú byť detekované. Detektor pre UV a viditeľnú oblasť je fotonásobič, pre IR oblasť InGaAs detektor. Všetky uvedené prvky inštrumentácie sú prepojené optickými káblami s polomerom jadra 1 mm, pričom UV vlákna pokrývajú oblasť 190 nm až 800 nm a NIR vlákna pokrývajú oblasť 260 nm až 2 100 nm. [6]

Vzorky boli merané pod uhlom dopadu 70°, pri napätí 320 V. Ďalšie parametre merania zachycuje tabuľka 3.





Obr. 14: Použitý elipsometer.

Tabuľka 3: Nastavenie elipsometru

parameter	nastavenie
typ merania (Acquisition Type)	Reflection Ellipsometry
mód merania (Acquisition Mode)	Standard
rozmer zväzku svetla (Spot size)	2 030 × 705 μm
možnosti konfigurácie (Configuration choice)	Standard
uhol modulátoru (M) a analyzátoru (A)	M = 0°, A = + 45°
uhol dopadu (Incidence Angle)	70°
čas merania jedného úseku (Integration Time)	1 000 ms
najmenšia vlnová dĺžka (Start)	200 nm
najväčšia vlnová dĺžka (End)	850 nm
krok merania (Step)	1 nm

Namerané sú hodnoty modulovanej intenzity svetla v závislosti na vlnovej dĺžke emitovaného svetla. Údaje sú ďalej spracované softvérom DeltaPsi2. Vďaka nemu možno zobrazit' údaje o závislosti elipsometrických uhlov  $\Delta$  a  $\psi$ , či reálnej a imaginárnej permitivity a iných veličín, na vlnovej dĺžke, energii dopadajúcich fotónov a tiež ďalších veličinách.

Pre získanie ďalších údajov, ako napríklad index lomu, extinkčný koeficient alebo šírka zakázaného pásu, je nutné použitie elipsometrických modelov – fitovanie. Ide o použitie matematických funkcií, ktoré na základe fyzikálnych zákonitostí, prípadne už vykonaných experimentov a fitovaní, určia parametre jednotlivých zložiek skúmaného systému vrstevnatého systému.

Prvým krokom je vytvorenie modelu, akejsi reprezentácie meranej vzorky, ktorý spravidla obsahuje substrát, samotnú vrstvu a v prípade drsnejšieho povrchu vzoriek aj drsnosť. Model vzoriek meraných v tejto práci možno vidieť na obrázku 15.



TiO <sub>2</sub>	void	← drsnosť
TiO <sub>2</sub>		← vrstva
sklo		← substrát
void		← okolie

Obr. 15: Jednoduchý model vzorky.

Každá zo zložiek tohto modelu je popísaná už vyššie spomínanou matematickou funkciou, ktorá zohľadňuje typ materiálu (kov, polymér, kryštalická alebo amorfná látka a pod.), jeho permitivitu a závislosť indexu lomu na vlnovej dĺžke, prípadne energii fotónov.

Z knižnice dostupných materiálov bol pre substrát vybraný *glass slide\_nam.dsp*, ktorého matematická funkcia je založená na elipsometrickom modeli *Amorphous*, určenom vzťahmi pre index lomu a extinkčný koeficient

$$n(E) = \frac{B0_n \cdot E + C0_n}{E^2 - B_n \cdot E + C_n}, \quad (40)$$

$$k(E) = \begin{cases} \frac{A_n \cdot (E - E_g)^2}{E^2 - B_n \cdot E + C_n}, & E > E_g, \\ 0, & E \leq E_g \end{cases} \quad (41)$$

kde

$$B0_n = \frac{A_n}{Q_n} \cdot \left( -\frac{B_n^2}{2} + E_g \cdot B_n - E_g^2 + C_n \right), \quad (42)$$

$$C0_n = \frac{A_n}{Q_n} \cdot \left( (E_g^2 + C_n) \cdot \frac{B_n}{2} - 2 \cdot E_g \cdot C_n \right), \quad (43)$$

$$Q_n = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{4 \cdot C_n \cdot B_n^2}. \quad (44)$$

Tento model, známy tiež ako Forouhi-Bloomer model, sa opiera o kvantovo-mechanickú teóriu absorpcie. Píky predstavujú prechod elektrónov medzi väzbovým stavom valenčnej vrstvy a anitiväzbovým stavom vodivostnej vrstvy. Parametre  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sú kladné a nenulové a súvia s elektrónovou štruktúrou materiálu, pričom

- $A_n$  udáva amplitúdu píku extinkčného koeficientu a hodnota sa pohybuje medzi 0 a 2 eV;
- $B_n$  je približná hodnota energie v eV, pri ktorej pík extinkčného koeficientu dosahuje svoje maximum a zvyčajne leží medzi hodnotami 3 až 30 eV;
- $C_n$  v eV<sup>2</sup> udáva šírku píku extinkčného koeficientu a všeobecne môže mať hodnotu 3 až 150;
- $E_g$  je šírka zakázaného pásu v eV a pre jeho hodnotu vždy platí  $E_g < B_n$ .

Tento model funguje dobre pre amorfné absorbujúce dielektriká, polovodiče a polyméry.

Po testovaní viacerých modelov materiálov bol nakoniec pre najlepšiu zhodu s nameranými údajmi zvolený pre vrstvu oxidu titaničitého *TiOx\_am.dsp*, vychádzajúci z elipsometrického modelu *New Amorphous*, daného rovnicami

$$n(\omega) = \frac{B \cdot (\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, \quad (45)$$

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j \cdot (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, & \omega > \omega_g, \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases}, \quad (46)$$

kde

$$B = \frac{f_j}{\Gamma_j} \cdot (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2), \quad (47)$$

$$C = 2 \cdot f_j \cdot \Gamma_j \cdot (\omega_j - \omega_g). \quad (48)$$

Tento model vznikol ako úprava prechádzajúceho modelu, vytvorená spoločnosťou Horiba Jobin Yvon. Extinkčný koeficient je popisujú štyri parametre:

- $f_j$  je amplitúda  $j$ -tého píku extinkčného koeficientu v eV, pričom  $j = 1, 2, 3$ . Všeobecne sa jeho hodnota pohybuje v rozmedzí  $0 < f_j < 1$ ;
- $\Gamma_j$  je šírka píku v eV, pričom  $j = 1, 2, 3$  a jej hodnota sa pohybuje v rozmedzí  $0,2 < \Gamma_j < 8$ ;
- $\omega_j$  v eV je približná hodnota energie, pri ktorej dosahuje extinkčný koeficient maximum, všeobecne dosahuje hodnôt  $1,5 < \omega_j < 10$ ;
- $\omega_g$  je šírka zakázaného pásu v eV, pri tejto hodnote začína byť absorpcia nenulová a vždy dosahuje menších hodnôt než  $\omega_j$ .

Tento model, rovnako ako predchádzajúci, popisuje absorbujúce dielektriká, polovodiče a polyméry, ktoré absorbujú vo viditeľnej alebo vzdialenej UV oblasti a majú amorfnú štruktúru. [6]

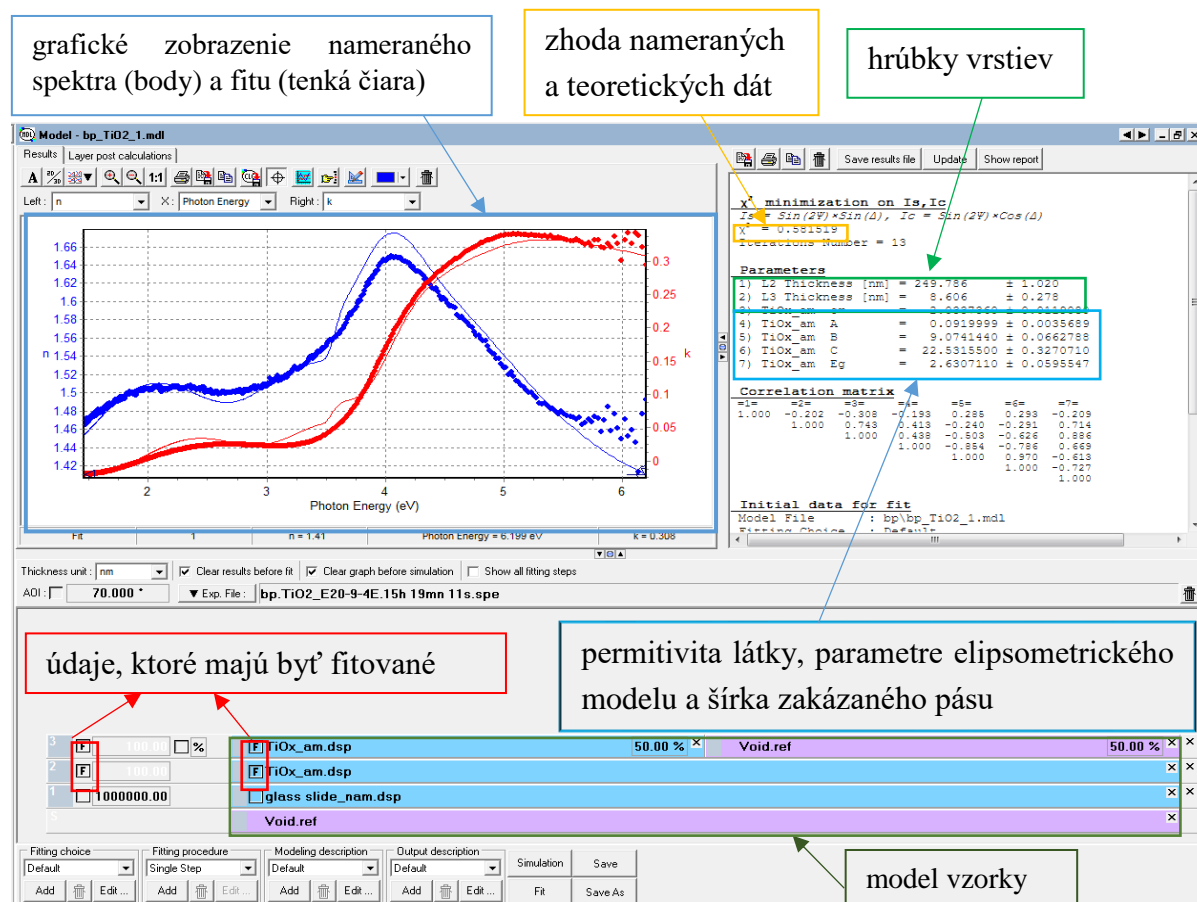
Hodnota hrúbky vrstvy môže byť buď pevne zadaná, alebo môže byť vypočítaná programom pri fitovaní. Keďže tieto hodnoty boli získané už pri meraní mechanickým profilometrom, bolo zvolené fitovanie hrúbky v rozmedzí  $\pm 50$  nm od získaných údajov s krokom 2 nm.

Ďalším krokom je samotné fitovanie, kedy softvér hľadá najväčšiu zhodu medzi nameranými ( $\psi_{\text{exp}}$ ,  $\Delta_{\text{exp}}$ ) a teoretickými hodnotami ( $\psi_t$ ,  $\Delta_t$ ) danými elipsometrickými modelmi. Zhoda fitovania je udaná ako

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\psi_t - \psi_{\text{exp}})_i^2}{\Gamma_{\psi,i}} + \frac{(A_t - A_{\text{exp}})_i^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right], \quad (49)$$

$\Gamma_{\psi}$ ,  $\Gamma_{\Delta}$  sú smerodajné odchýlky v každom bode nameraných hodnôt. [6]

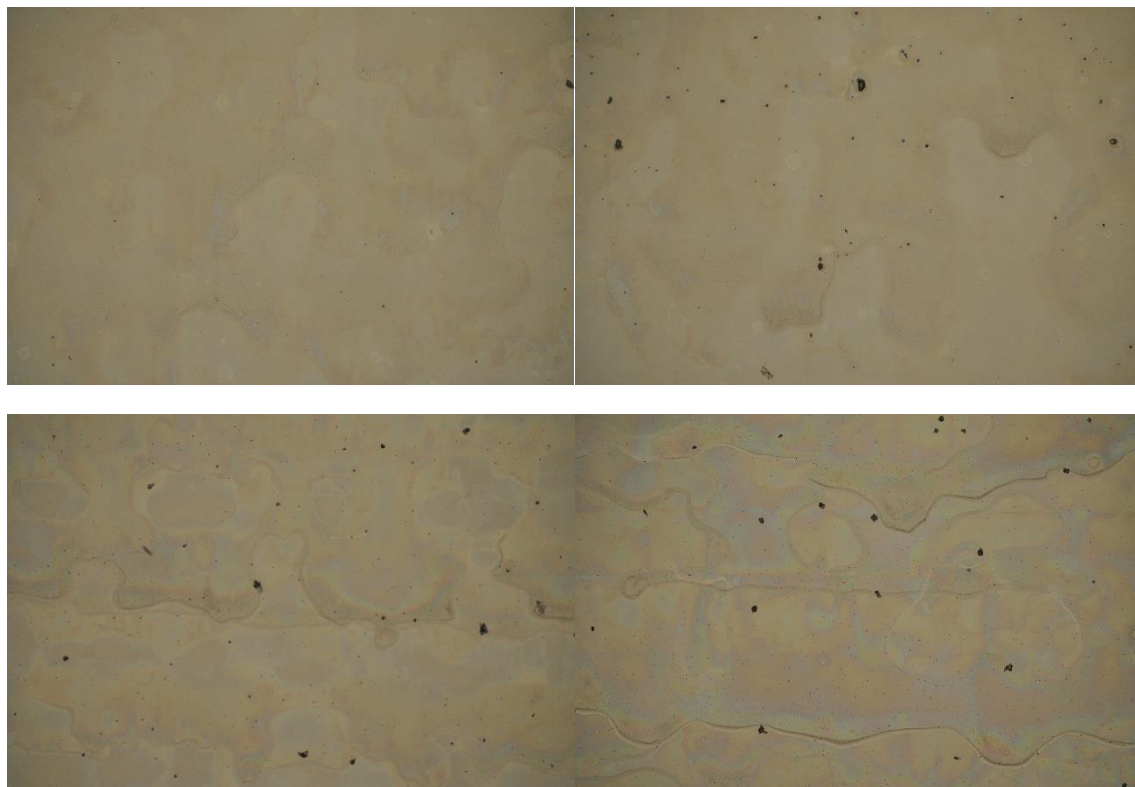
Výsledok fitovania v programe DeltaPsi2 uvádza obrázok 16.



Obr. 16: Prostredie softvéru DeltaPsi po dokončení fitovania.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Optickým mikroskopom boli získané fotografie povrchov vzoriek (obrázok 17), z ktorých je zrejmé, že do modelov vzoriek je nutné započítať aj drsnosť.



Obrázok 17: Povrchy vzoriek zachytené optickým mikroskopom.

Radou fitovaní bola pre každú vzorku určená optimálna miera drsnosti, ktorá je uvedená v tabuľke 4.

Tabuľka 4: Experimentálne zistené miery drsností vzoriek.

číslo vzorky	podiel TiO <sub>2</sub> [% obj.]	podiel voidu [% obj.]
1	40	60
2	40	60
3	30	70
4	20	80

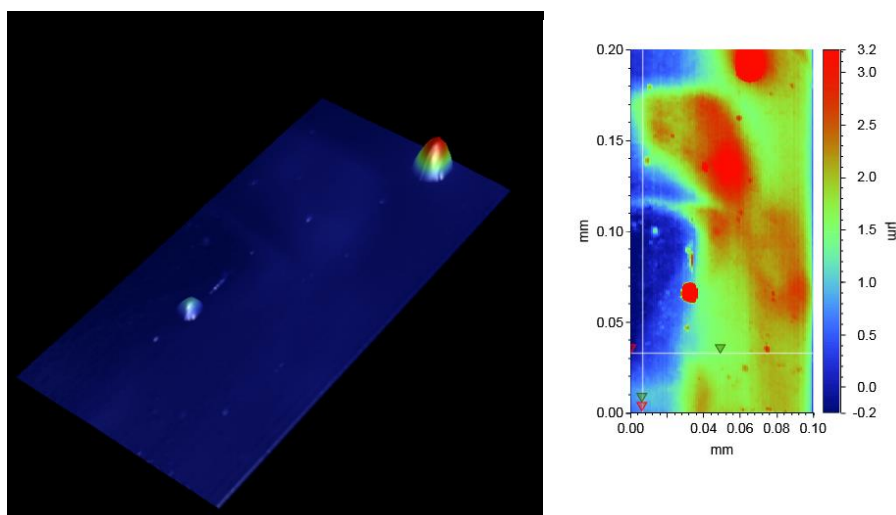
Hrúbky vrstiev jednotlivých vzoriek získane dvoma odlišnými metódami prezentuje tabuľka 5.

V prípade vzoriek 2 a 4 nie sú údaje o hrúbkach v až tak dobrej zhode, čo mohlo byť spôsobené tým, že pre profilometrické meranie bola vybraná taká časť vzorky, na ktorej sa nachádzali väčšie povrchové nerovnosti.

Mechanickým profilometrom bola tiež získaná 3D mapa povrchu vzorky (konkrétne č. 3), z ktorej možno získať viac informácií o výškovom profile nerovností povrchu. Zobrazená je na obrázku 18.

Tabuľka 5: Hrúbky vrstiev získané mechanickou profilometriou a spektroskopickou elipsometriou, pri ktorej je zohľadnená aj hrúbka drsného povrchu (stĺpec vpravo).

číslo vzorky	hrúbka vrstvy [nm]		
	profilometria	elipsometria	
1	$80 \pm 2$	$73,3 \pm 0,3$	$10,5 \pm 0,2$
2	$184 \pm 15$	$172,7 \pm 0,6$	$11,6 \pm 0,1$
3	$228 \pm 11$	$255,3 \pm 1,3$	$15,1 \pm 0,3$
4	$250 \pm 12$	$251,8 \pm 1,0$	$12,3 \pm 0,4$

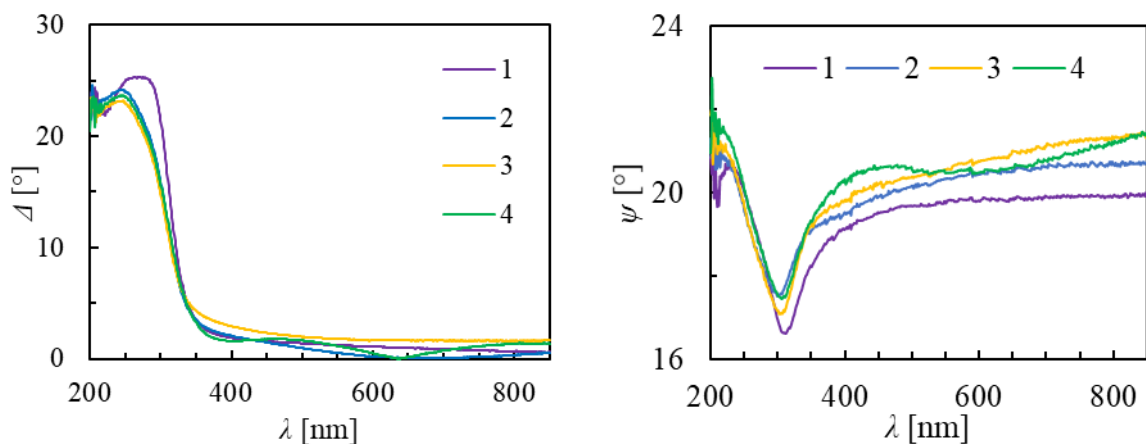


Obr. 18: 3D mapa časti vzorky č. 3.

Napriek tomu, že UV-VIS spektroskopia je bežným nástrojom optickej charakterizácie vrstiev, namerané spektrá nie sú prezentované. Dôvodom je absorpcia substrátu – teda sodnovápenatého skla – v UV oblasti a takmer žiadna absorpcia vrstvy vo VIS oblasti.

Namerané elispometrické spektrá vzoriek zobrazuje obrázok 19. Ako je možné vidieť, závislosť elispometrického uhlu  $\Delta$  (ktorý vyjadruje zmenu fázových posunov paprsku po interakcii so vzorkou) na vlnovej dĺžke dosahuje svoje maximum pri približne 280 nm, ďalej už len klesá a od približne 350 nm sa už nemení. Maximálne hodnoty sa pohybujú pri približne  $24^\circ$ , s výnimkou vzorky 1, kde je hodnota o čosi vyššia.

Naopak, závislosť elipsometrického uhlu  $\psi$  (udávajúceho pomer amplitúd zložiek svetla po odraze od vzorky) postupne s rastúcou vlnovou dĺžkou klesá, až po približne 300 nm, kedy dosahuje minimum, a ďalej rastie až po zhruba 450 nm, potom už nevykazuje extrémny.

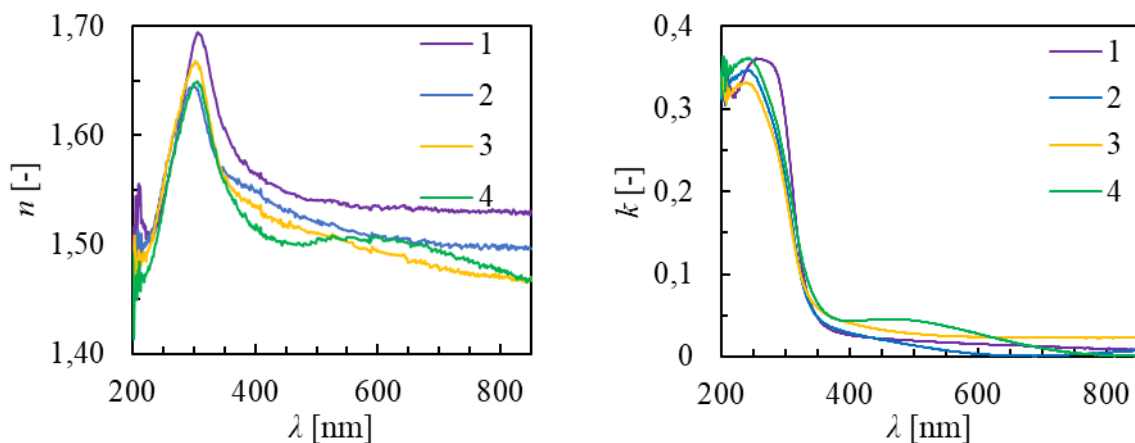


Obr. 19: Prehľad závislostí elipsometrických uhlov vzoriek v závislosti na vlnovej dĺžke.

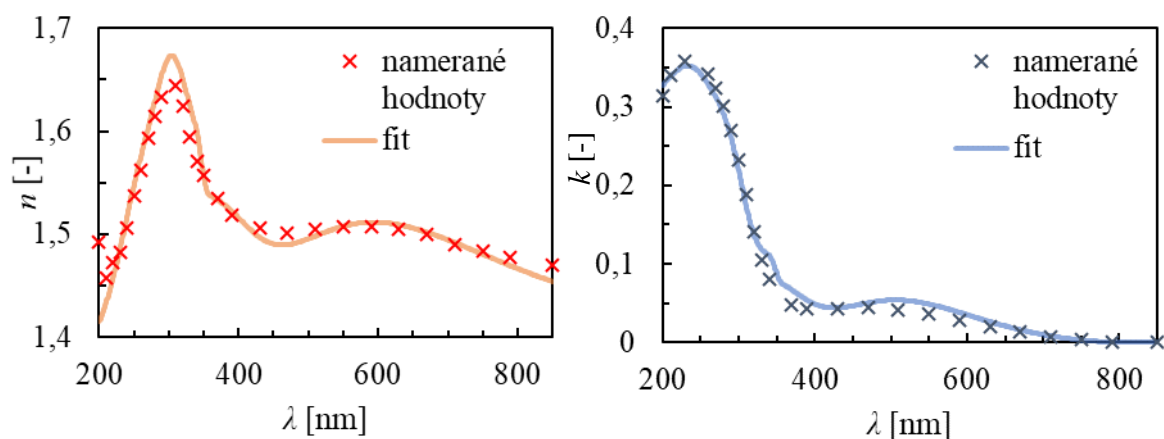
Súhrnný prehľad nameraných veličín  $n$  a  $k$  pre vzorky uvádza obrázok 20.

Na obrázku 21 je možné vidieť, že použitý elipsometrický model je v dobrej zhode s nameranými hodnotami.

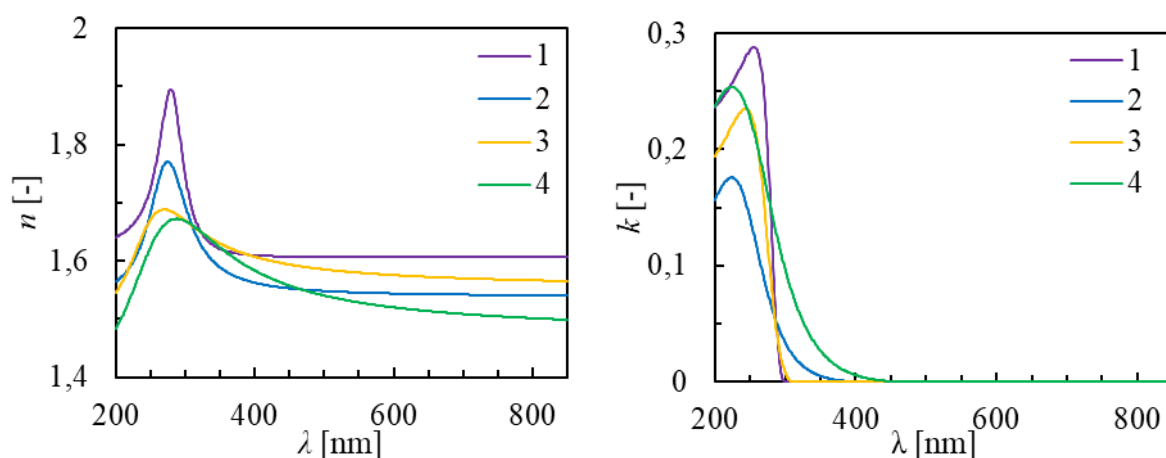
Na obrázku 22 sa nachádzajú výsledné hodnoty vypočítaných optických konštánt po aplikovaní elipsometrického modelu na namerané hodnoty. Ako je možné vidieť, konštanty sa menia s meniacou sa hrúbkou vrstvy. Hodnoty indexu lomu pri vlnovej dĺžke žiarenia 632,8 nm spolu s hodnotou šírky zakázaného pásu a koeficientom zhody fitovania možno nájsť v tabuľke 6, kde je tiež uvedené porovnanie s už publikovanými údajmi [19] [27]. Údaje publikované a zistené v tejto práci sa líšia, čo je spôsobené prítomnosťou nečistôt a možným prienikom substrátu do vrstvy pri kalcinovaní.



Obr. 20: Prehľad nameraných disperzných závislostí indexov lomov a extinkčných koeficientov vzoriek.



Obr. 21: Porovnanie nameraných údajov a fitu pre index lomu  $n$  a extinkčný koeficient  $k$  vzorky č. 2.



Obr. 22: Výsledné hodnoty vypočítaných indexov lomu (vľavo) a extinkčných koeficientov (vpravo) po aplikácii elipsometrického modelu.

Tabuľka 6: Prehľad veličín získaných spektroskopickou elipsometriou.

vzorka	$E_g$ [eV]	$n$ (632,8 nm) [-]	$\chi^2$
1	$4,137 \pm 0,007$	1,607 1	0,604
2	$2,9 \pm 0,1$	1,543 0	0,590
3	$3,98 \pm 0,01$	1,573 3	0,503
4	$2,56 \pm 0,06$	1,515 6	0,574
publikované údaje	3,0 – 3,2	2,492 6	-

## 5 ZÁVER

V práci boli skúmané tenké vrstvy oxidu titaničitého, vytlačeného materiálom tlačou na sodnovápenatom skle ako substráte, z hľadiska optických vlastností (index lomu  $n$  a extinkčný koeficient  $k$  pomocou spektroskopickéj elipsometrie, povrch vzorky pomocou optickej mikroskopie) a hrúbky vrstvy (spektroskopická elipsometria, mechanická profilometria). Celkovo boli k účelu oboznámenia sa s metódami charakterizácie vybrané štyri vzorky. Vrstvy na povrchu neboli kompaktné, čo je možné vidieť na fotografiách z optického mikroskopu. Drsnosť bola zapríčinená samotnou tlačou vrstvy. Obsahovali tiež nečistoty. Hrúbky vrstiev sa pohybovali od 80 nm do 250 nm.

Po spracovaní nameraných elipsometrických dát príslušným softvérom boli získané indexy lomov, extinkčné koeficienty a šírky zakázaného pásu vzoriek. Indexy lomu sa pohybovali v rozmedzí približne 1,5 až 1,6, čo sa nezhoduje s publikovanými hodnotami, ktoré boli uvedené v časti Výsledky a diskusia, rovnako ako možné dôvody nezhody.



## 6 POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE

- [1] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [2] Introduction to Polarization. *Edmund Optics* [online]. [cit. 2018-11-16]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/resources/application-notes/optics/introduction-to-polarization/>
- [3] Circular polarization. *Wikipedia* [online]. [cit. 2018-11-16]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Circular\\_polarization?fbclid=IwAR0Uu-rfa7u6GXel4kC\\_56vwiqLbs8PnzZe4kzxDGQnB1sS-IVy2kafyyJU](https://en.wikipedia.org/wiki/Circular_polarization?fbclid=IwAR0Uu-rfa7u6GXel4kC_56vwiqLbs8PnzZe4kzxDGQnB1sS-IVy2kafyyJU)
- [4] Non-polarised light. *Physics* [online]. [cit. 2018-11-16]. Dostupné z: <https://physics.stackexchange.com/questions/154121/non-polarised-light?fbclid=IwAR1k-aHCslxMWJUzXO30jHpFxSMQiXBijEzchlU-UB0P3BL8TwU3cK5jRDI>
- [5] PEATROSS, J., WARE M.: *Physics of Light and Optics* [online]. Provo: BYU Bookstore, 2015. [cit. 2019-02-02]. ISBN 978-1-312-92927-2. Dostupné z: [http://optics.byu.edu/BYUOpticsBook\\_2015.pdf](http://optics.byu.edu/BYUOpticsBook_2015.pdf)
- [6] HORIBA Jobin Yvon: *Spectroscopic ellipsometry: User Guide*. France, 2008. ISBN P/N 31 087134.
- [7] Tenké vrstvy. *Oddělení povrchového inženýrství: Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni* [online]. Plzeň [cit. 2019-02-04]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [8] KŘÍŽ, A.: Nové trendy vývoje tenkých vrstev vytvořených PVD a CVD technologií v aplikaci na řezné nástroje. *Oddělení povrchového inženýrství: Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni* [online]. Plzeň [cit. 2019-02-04]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/Nove\\_trendy.pdf](https://www.opi.zcu.cz/Nove_trendy.pdf)
- [9] KŘEPELKA, J.: *Optika tenkých vrstev*. 1. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého, 1993, 121 s. ISBN 80-706-7319-2.
- [10] Metody měření a hodnocení adhezivně kohezivního chování systémů tenká vrstva – substrát. *Oddělení povrchového inženýrství: Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni* [online]. Plzeň, 2005 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <https://www.opi.zcu.cz/adheze.html>
- [11] Tenké vrstvy: metody přípravy, hodnocení vlastností. *Oddělení povrchového inženýrství: Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni* [online]. [cit. 2019-02-04]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_fel\\_1.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf)

- [12] SESHAN, K.: *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications* [online]. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002 [cit. 2019-02-02]. ISBN 08-155-1442-5. Dostupné z: [https://is.muni.cz/el/1431/jaro2017/F4280/um/Handbook\\_of\\_Thin-Film\\_Deposition\\_ed-Seshan-Krishna.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/jaro2017/F4280/um/Handbook_of_Thin-Film_Deposition_ed-Seshan-Krishna.pdf)
- [13] MATTOX, D. M.: *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-8155-2037-5.
- [14] HUGHES, M.: What Is Sputtering? Magnetron Sputtering?. *Semicore*[online]. Livermore, USA, 24 November 2014 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <http://www.semicore.com/what-is-sputtering>
- [15] Magnetronové naprašovanie. *MatNet Slovakia* [online]. Bratislava, 2006 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=491>
- [16] KREBS, F. C.: Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2009, **93**(4), 394-412 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004. ISSN 09270248. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024808003486>
- [17] AEGERTER, M.A. a MENNIG M.: *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. New York: Springer Science + Business Media, 2004. ISBN 978-0-387-88953-5.
- [18] TOUŽÍN, J.: *Stručný přehled chemie prvků*. Brno: Masarykova univerzita, 2001. ISBN 80-210-2635-9.
- [19] BEDIKYAN, L.: Titanium dioxide thin films: preparation and optical properties. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* [online]. January 2013, **48**(6) [cit. 2019-02-20]. Dostupné z: [https://dl.uctm.edu/journal/node/j2013-6/2-Bedikyan\\_p-555-558.pdf](https://dl.uctm.edu/journal/node/j2013-6/2-Bedikyan_p-555-558.pdf)
- [20] NACEUR, J. B., MECHIAKH R., BOUSBIH F. a CHTOUROU R.: Influences of the iron ion (Fe<sup>3</sup>) -doping on structural and optical properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel spin coating. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(24), 10699-10703 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.07.082. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433211011494>
- [21] SHAKEEL A. M., PANDEY A. K. a ABD RAHIM N.: Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2017, **77**, 89-108 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.129. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117304616>

- [22] Basic Concepts in Optical Microscopy. Molecular Expression. *Introduction to Optical Microscopy, Digital Imaging, and Photomicrography* [online]. Florida, 2015 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/anatomy/anatomy.html>
- [23] ASEYEV, S. A., WEBER P. M. a ISCHENKO A. A.: Ultrafast Electron Microscopy for Chemistry, Biology and Material Science. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation* [online]. 2013, **03**(01), 30-53 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.4236/jasmi.2013.31005. ISSN 2164-2745. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/jasmi.2013.31005>
- [24] Optical Profilometry. *Nanoscience Instruments* [online]. Phoenix, USA [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/>
- [25] IR a UV VIS spektroskopie. *Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta UJEP* [online]. Ústí nad Labem [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <http://physics.ujep.cz/~mkormund/P219/NanoMataChar-prednaska3.pdf>
- [26] SCHMIEDOVA, V. a kol.: Optical Properties of Titania Coatings Prepared by Inkjet Direct Patterning of a Reverse Micelles Sol-Gel Composition. *Molecules* [online]. 2015, **20**(8), 14552-14564. DOI: 10.3390/molecules200814552. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1420-3049/20/8/14552>
- [27] Refractive Index Database: Refractive Index of TiO<sub>2</sub> - Amorphous, Titanium Dioxide. *Filmetrics* [online]. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.filmetrics.com/refractive-index-database>